

HEYMANN

N° 706.673



Classification internationale :
C 07 F
Brevet mis en lecture le :
17 - 5 - 1968

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 17 novembre 1967 à 15 h.

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. -- Il est délivré à la Sté dite MONTECATINI EDISON S.p.A.,
Foro Bonaparte 31, Milano (Italie),
repr. par M.M.J. Gevers & Cie à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Procédé de préparation d'articles poreux
moulés en polystyrène expansé,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Italie le 18 novembre 1966, n° 50105/A/66.

Article 2. -- Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exhaustivité de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (membre descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 17 mai 1968

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

BEST AVAILABLE COPY

REQUETE

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au nom de la société dite :

MONTECATINI EDISON S.p.A.

pour :

"Procédé de préparation d'articles poreux moulés en polystyrène expansé".

Priorité d'une demande de brevet en Italie déposée le 18 novembre 1966 sous le n° 30105 A/66.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'articles poreux, mis en forme, en polystyrène expansé, obtenus par extrusion, à l'aide d'extruduses classiques de polystyrène expansable contenant, outre des agents de gonflement normaux, un ou plusieurs agents de nucléation.

On sait préparer de minces feuilles de polystyrène expansé en utilisant, comme substance de base, un polystyrène expansable, c'est-à-dire un polymère de styrène contenant, sous forme dispersée homogène, des quantités de 1 à 15%, en poids, d'un agent de gonflement qui, dans les conditions normales, est constitué par un hydrocarbure (liquide ou gazeux) insoluble dans le polystyrène ou par un hydrocarbure halogéné soluble ou insoluble dans le polystyrène. D'une façon générale, ces

agents de gonflement ont un point d'ébullition inférieur au point de ramollissement du polystyrène.

Les minces feuilles de polystyrène expansé ainsi obtenues ne présentent pas de caractéristiques d'homogénéité, à cause des tensions produites au cours des opérations de gonflement par extrusion de la feuille.

En outre, au cours de ce stade, a lieu la transformation de l'agent de gonflement, initialement dispersé au sein du polymère, en un gaz qui fournit des bulles relativement grosses, allongées dans le sens de l'extrusion, qui confèrent au produit une rigidité élevée et un faible degré d'isotropie.

On a proposé, pour éviter ces inconvénients, d'utiliser (selon des modes opératoires connus) des "agents de nucléation", c'est-à-dire des substances servant de co-adjuvants aux agents de gonflement, qui provoquent la formation de micro-bulles de gaz à partir des agents de gonflement, lesquelles bulles restent incluses dans le polymère d'une manière homogène, lui communiquant ainsi des caractéristiques améliorées comme, par exemple, l'absence de tension, un poids spécifique extrêmement bas, une flexibilité élevée ainsi qu'une résilience élevée.

Les meilleurs agents de nucléation proposés comprennent la silice et les silicates, l'acide borique ainsi que des acides organiques tels que l'acide citrique, en association avec des substances capables, par réaction avec eux, de libérer de l'anhydride carbonique.

Toutefois, ces agents de nucléation ont pour inconvénient de ne pas permettre d'ajuster ou de régler le poids spécifique du produit expansé, en ce sens que l'addition de quantités croissantes d'acide citrique (de 0,5 à 1,5% en poids)

C

accompagnées des quantités correspondantes de NaHCO₃ ne conduisent pas, comme il est prévisible, à un abaissement du poids spécifique du produit expansé, mais, au contraire, dans certains cas, à un accroissement de celui-ci, ce qui fait qu'il est difficile d'obtenir un produit expansé ayant le poids spécifique requis lorsqu'on utilise comme matière première une substance expansable à laquelle on ajoute un agent de nucléation de type connu.

C'est ainsi que l'invention a pour but de fournir un procédé de préparation d'articles poreux mis en forme, à base de polystyrène expansé, par extrusion de polystyrène expansable, qui soit exempt des défauts et inconvénients précités.

Le procédé selon l'invention permet de réaliser ces buts, et de préparer des articles poreux mis en forme, à base de polystyrène expansé, par extrusion de polystyrène expansable en présence d'une nouvelle classe d'agents de nucléation comprenant des polymères et/ou des copolymères organiques de monomères insaturés contenant un ou plusieurs groupes acide représentés, par exemple, par un acide libre (groupes COOH) ou un anhydride d'acide (groupes C=O-O-).

En fait, on a découvert de façon surprenante que, grâce à la mise en oeuvre des agents de nucléation selon l'invention, il est possible d'obtenir un produit expansé ayant le poids spécifique cherché et pré-établi et, ainsi de régler parfaitement les caractéristiques du produit final.

Un groupe d'agents de nucléation préféré comprend, selon l'invention, les polymères d'anhydride maléique, d'acide acrylique, d'acide fumarique, d'acide itaconique, d'acide citraconique et autres substances similaires, ainsi que les copolymères des substances à caractère acide telles que précitées, ou les copolymères des substances ci-dessus et d'esters vinyliques

7106673

aliphatiques tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, les acrylates et méthacrylates d'alcoyle, etc...

Les produits suivants se sont avérés particulièrement convenir aux buts visés par l'invention: les copolymères d'acide acrylique et/ou méthacrylique et d'acrylate et/ou de méthacrylate de 2-éthylhexyle contenant, en poids, de 5 à 100 parties pour cent d'acide acrylique et/ou méthacrylique chimiquement combiné; les copolymères d'anhydride maléique et d'acétate de vinyle contenant de 5 à 100 parties pour cent, en poids, d'anhydride maléique, ainsi que les produits partiellement salifiés des polymères d'acide méthacrylique et/ou acrylique ayant un degré de salification variant entre 0 et 95%.

Lorsqu'on salifie à l'aide d'une base faible telle que l'ammoniaque, ou à l'aide d'une base organique faible et/ou volatile, le degré de salification peut même atteindre 100%.

Les composés de nucléation selon l'invention peuvent être utilisés isolément ou en mélanges appropriés les uns avec les autres, en des quantités variant dans des limites étendues, suivant le type des substances utilisées et, plus particulièrement, des caractéristiques acides de la substance polymère utilisée comme agent de nucléation.

On obtient des résultats particulièrement favorables en utilisant lesdits agents de nucléation en des quantités variant de 0,1 à 10 parties, en poids, pour 100 parties, en poids, de polymère.

Bien que ces agents de nucléation, selon l'invention, soient capables d'exercer leur activité lorsqu'on les utilise seuls, il est préférable de les utiliser en mélange avec des substances capables d'engendrer de l'anhydride carbonique par réaction avec eux, comme, par exemple, des carbonates ou bicarbonates alcalins, ou des carbonates ou bicarbonates d'ammonium; on

utilise des substances en une quantité représentant un léger excès par rapport à la quantité stoechiométrique calculée par rapport aux atomes d'hydrogène acides de la substance polymère.

Le bicarbonate de sodium s'est avéré particulièrement approprié comme agent capable de libérer de l'anhydride carbonique, selon l'invention.

Les composés polymères de nucléation ainsi que les substances capables d'engendrer CO_2 peuvent être ajoutés en même temps, ou non, au polystyrène expansable, avant l'opération d'extrusion, ou au cours de celle-ci.

En tous cas, il est préférable d'effectuer un mélange préalable de la substance polymère, de l'agent de nucléation et de la substance polymère capable de libérer CO_2 , et de charger ledit mélange dans l'extrudeuse.

Les articles poreux mis en forme, à base de polystyrène expansé, préparés selon l'invention sont caractérisés par un poids spécifique bas et par une répartition homogène des cellules, toutes de petite dimension, à diamètre pratiquement constant, qui confèrent au produit expansé une flexibilité ainsi qu'une résilience élevées.

Par "polystyrène" on entend ici les homopolymères de styrène, les copolymères de styrène et d'autres monomères copolymérisables avec lui et contenant au moins 50%, en poids, de styrène et/ou de ses dérivés chimiquement combinés tels que, par exemple, les copolymères de styrène et/ou de ses dérivés substitués sur le noyau et/ou sur le groupe vinylique par divers monomères comme, par exemple, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le divinylbenzène, la vinylpyridine, etc..., ainsi que les polymères grossis de styrène, ou de mélanges de monomères contenant un pourcentage élevé de styrène sur des caoutchoucs naturels et/ou synthétiques et, enfin, les mélanges de plusieurs de ces substances polymères.

Par "polystyrène expansable" on entend désigner des substances polymères telles que définies ci-dessus contenant, à l'état dispersé de façon homogène, un ou plusieurs agents d'expansion en une quantité de 2 à 20 parties, en poids, pour 100 parties, en poids, de substance polymère.

L'agent de gonflement qui peut être incorporé à la substance polymère de diverses manières (c'est-à-dire, pendant ou après le stade de polymérisation au cours duquel la substance polymère elle-même est préparée) peut être constitué par un liquide ou par gaz.

Lorsqu'il s'agit de liquides, il est préférable d'utiliser des hydrocarbures ou des hydrocarbures halosubstitués, seuls ou en mélange les uns avec les autres, ayant un point d'ébullition de 20 à 100°C à la pression atmosphérique; habituellement, ces substances sont non dissolvantes, ou seulement gonflantes pour la substance polymère.

Lorsqu'il s'agit d'un gaz, il est préférable d'utiliser un hydrocarbure tel que le propane ou le butane, ou un hydrocarbure chlorofluoré dérivant du méthane ou de l'éthane; certains de ces composés sont capables de dissoudre les substances polymères ou, en tous cas, de se dissoudre dans celle-ci.

D'une façon générale, l'agent de gonflement préféré est constitué par du pentane ou de l'éther de pétrole ayant un point d'ébullition compris entre 30 et 60°C.

Par "extrudeuse classique" on entend ici les diverses extrudeuses couramment utilisées pour l'extrusion de polymères, par exemple de styrène, de chlorure de vinyle, de chlorure de vinylidène, d'éthylène, de propylène, d'acrylonitrile, etc..

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans l'exemple suivant, donné à titre d'illustration de l'invention.

EXEMPLE

Au tableau ci-dessous, on rapporte les valeurs du poids spécifique (à 25°C, en kg/m³) de polystyrène expansé obtenu par extrusion à 140°C de polystyrène expansable en perles ayant un diamètre compris entre 0,5 et 1,5 mm et contenant 5% d'éther de pétrole (point d'ébullition de 30 à 51°C) préalablement mélangé avec:

- de l'acide citrique (essais 1,2,3) (essais comparatifs)
- de l'acide citrique + NaHCO₃ (essais 4,5,6) (essais comparatifs)
- du mésasilicate de potassium (essais 7,8,9) (essais comparatifs)
- un copolymère acrylate de 2-éthylhexyle-acide acrylique (essais 10,11,12)
- un copolymère acrylate de 2-éthylhexyle-acide acrylique + NaHCO₃ (essais 13,14,15)

Tandis que les essais 1 à 9 sont relatifs à des agents de nucléation de type connu et sont, ainsi, donné à titre de comparaison, les essais 10 à 15 concernent un type d'agent de nucléation selon l'invention.

Pour tous les essais, on utilise une extrudeuse de laboratoire de type NMR (National Rubber Machines, E.U.A.) ayant un diamètre de 2,54 cm, présentant un rapport longueur/diamètre égal à 8 et dont l'orifice de tête présente une section droite de 2 x 15 mm.

Aux essais 10 à 15, on utilise un copolymère contenant, chimiquement combinés, 89 parties d'acide acrylique et 11 parties d'acrylate de 2-éthylhexyle.

Pour chacun des types de polystyrène expansé ainsi obtenus on effectue une série de photographies à l'aide d'un microscope RECHERT MF, en transparence, sous lumière normale, avec des agrandissements de 20 de coupes transversales ayant une épaisseur de 0,5 mm.

TABLEAU

Essai N°	Constituants (parties, en poids)					Poids spéci- fique kg/m ³
	Poly- styrè- ne	Acide citri- que	Méta-si- licate	Copolymère acrylate de 2-éthyl- hexyle/aci- de acrylique	NaHCO ₃	
1	100	0,5	-	-	-	78
2	100	1	-	-	-	125
3	100	1,5	-	-	-	172
4	100	0,5	-	-	0,6	69
5	100	1	-	-	1,2	71
6	100	1,5	-	-	1,8	84
7	100	-	0,5	-	-	106
8	100	-	1	-	-	103
9	100	-	1,5	-	-	107
10	100	-	-	0,5	-	125
11	100	-	-	1	-	107
12	100	-	-	1,5	-	95
13	100	-	-	0,5	0,55	78
14	100	-	-	1	1,10	76
15	100	-	-	1,5	1,65	66

D'après les indications rapportées au TABLEAU on peut voir, en ce qui concerne les agents de nucléation connus (essais 4,5,6 et 7,8,9), que l'augmentation de leur quantité dans un cas (essais 4,5,6) provoque une élévation du poids spécifique du produit expansé ainsi obtenu tandis que, dans l'autre cas, (essais 7,8 et 9) elle n'a pas d'effet.

Au contraire, lorsqu'on utilise les agents de nucléation selon l'invention, pour des quantités croissantes d'agent de nucléation il se produit un abaissement du poids spécifique (essais 13,14,15). Cela démontre que, tandis que les agents de nucléation connus ajoutés en une quantité supérieure à 0,5 partie pour 100 parties de polystyrène se comportent comme une charge minérale proprement dite et, en tant que tels, conduisent à un accroissement du poids spécifique (c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas d'activité de promotion et de régulation sur l'agent de gonflement), dans le cas des agents de nucléation polymères selon l'invention, il se produit l'effet contraire, attendu que, en des quantités supérieures à 0,5 partie, ils se comportent également comme de vrais agents de nucléation et, en tant que tels, favorisent et règlent l'expansion de l'agent de gonflement en ce sens que, lorsqu'on opère avec des quantités croissantes, il se produit un abaissement du poids spécifique.

Au dessin ci-joint, donné uniquement à titre d'exemple, on trouvera la reproduction d'une série de photographies concernant ma structure interne de la substance préparée selon les essais 1 à 15.

Plus particulièrement, il est possible, d'après ces photographies, de se faire une idée exacte de la dimension et du caractère uniforme des cellules formées à l'intérieur du pro-

duit au cours de l'extrusion. C'est ainsi que, d'après ces photographies, on peut déduire ce qui suit:

a) Essais avec l'acide citrique seul:

La présence de l'acide citrique provoque une régularisation de la répartition des bulles au sein de la masse, mais n'est en aucune manière suffisante pour communiquer une structure tridimensionnelle régulière (voir essais 1,2,3).

b) Essais avec l'acide citrique et le bicarbonate:

La répartition des bulles, à l'intérieur de la masse, est plus resserrée et régulière que dans le cas précédent (voir essais 4,5,6).

c) Essais avec du métasilicate seul :

Dans ce cas, la structure des bulles est plus régulière que celle obtenue dans le polystyrène expansé préparé à partir d'un produit expansable sans agent de nucléation; en tous cas, elle s'avère encore non homogène et très similaire à celle des produits obtenus avec de l'acide citrique seul (voir essais 7,8,9).

d) Essais avec un copolymère d'acide acrylique et d'acrylate d'éthylhexyle

Dans ce cas, la structure semble être régulière mais être faite de cellules de relativement grande dimension. Le poids spécifique, dans ce cas, même s'il est élevé, décroît lorsque la quantité d'agent de nucléation croît (voir essais 10,11,12).

e) Essais avec un copolymère d'acide acrylique en mélange avec NaHCO₃:

La structure des cellules est régulière, comme dans le cas b),mais,dans ce cas, la dimension des cellules ainsi que le poids spécifique décroissent lorsque la quantité d'additifs croît (voir essais 13,14,15).

706673

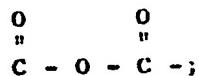
Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en oeuvre et de réalisation représentés et décrits qui n'on été donnés qu'à titre d'exemples.

RÉSUMÉ

L'invention a principalement pour objets:

1. Un procédé de préparation d'articles poreux mis en forme, à base de polystyrène expansé, ledit procédé étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

1°-on procède à l'extrusion de polystyrène expansable, contenant des agents de gonflement de type connu, en présence de petites quantités d'au moins un agent de nucléation de type polymère choisi parmi les polymères et copolymères organiques de monomères insaturés contenant au moins un groupe acide du type représenté par un groupe - COOH et par un groupe



2°-on utilise lesdits agents de nucléation en mélange avec des substances capables d'engendrer de l'anhydride carbonique, par réaction avec eux;

3°-les agents de nucléation sont choisis parmi les polymères d'anhydride maléique, d'acide acrylique, d'acide su- marique, d'acide itaconique, d'acide citraconique, les copolymères desdits monomères les uns avec les autres, les copolymères des monomères indiqués ci-dessus avec des esters vinyliques ali- phatiques (tels que l'acétate de vinyle et le propionate de vi- nyle, par exemple) et avec des esters alcoyliques d'acide acry- lique et méthacrylique ainsi que parmi les produits de salifi- cation des polymères d'acide acrylique et méthacrylique;

4°-l'agent de nucléation est constitué d'un copoly- mère d'acide acrylique et/ou méthacrylique et/ou d'un mélange

de ces derniers et d'acrylate et/ou de méthacrylate de 2-éthyl hexyle et/ou d'un mélange de ceux-ci contenant de 5 à 100 parties pour cent, en poids, d'acide acrylique et/ou d'acide acrylique chimiquement combiné et/ou de mélange de ceux-ci;

5°-l'agent de nucléation est constitué par un copolymère d'anhydride maléique et d'acétate de vinyle contenant de 5 à 100 parties pour cent, en poids, d'anhydride maléique chimiquement combiné;

6°-l'agent de nucléation est constitué par un produit de salification de l'acide acrylique et/ou de l'acide méthacrylique et/ou d'un mélange de ceux-ci ayant un degré de salification variant entre 0 et 95%;

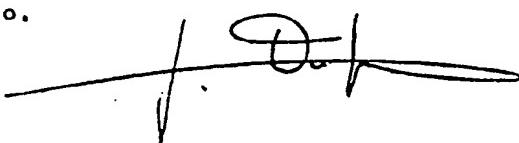
7°-on utilise l'agent de nucléation en une quantité variant de 0,1 à 10 parties, en poids, pour 100 parties, en poids, de polystyrène.

2. Les articles porcux mis en forme, à base de polystyrène expansé, lorsqu'ils ont été obtenus par un procédé tel que défini sous I.

Fait à Bruxelles, le 7 novembre 1967

P.Pon. de la société dite : MONTECATINI-EDISON S.p.A.

P.Pon. de J.GFVERS & Co.



475738

706620
pl. 4

Société dite : MONTECATINI EDISON S.p.A.

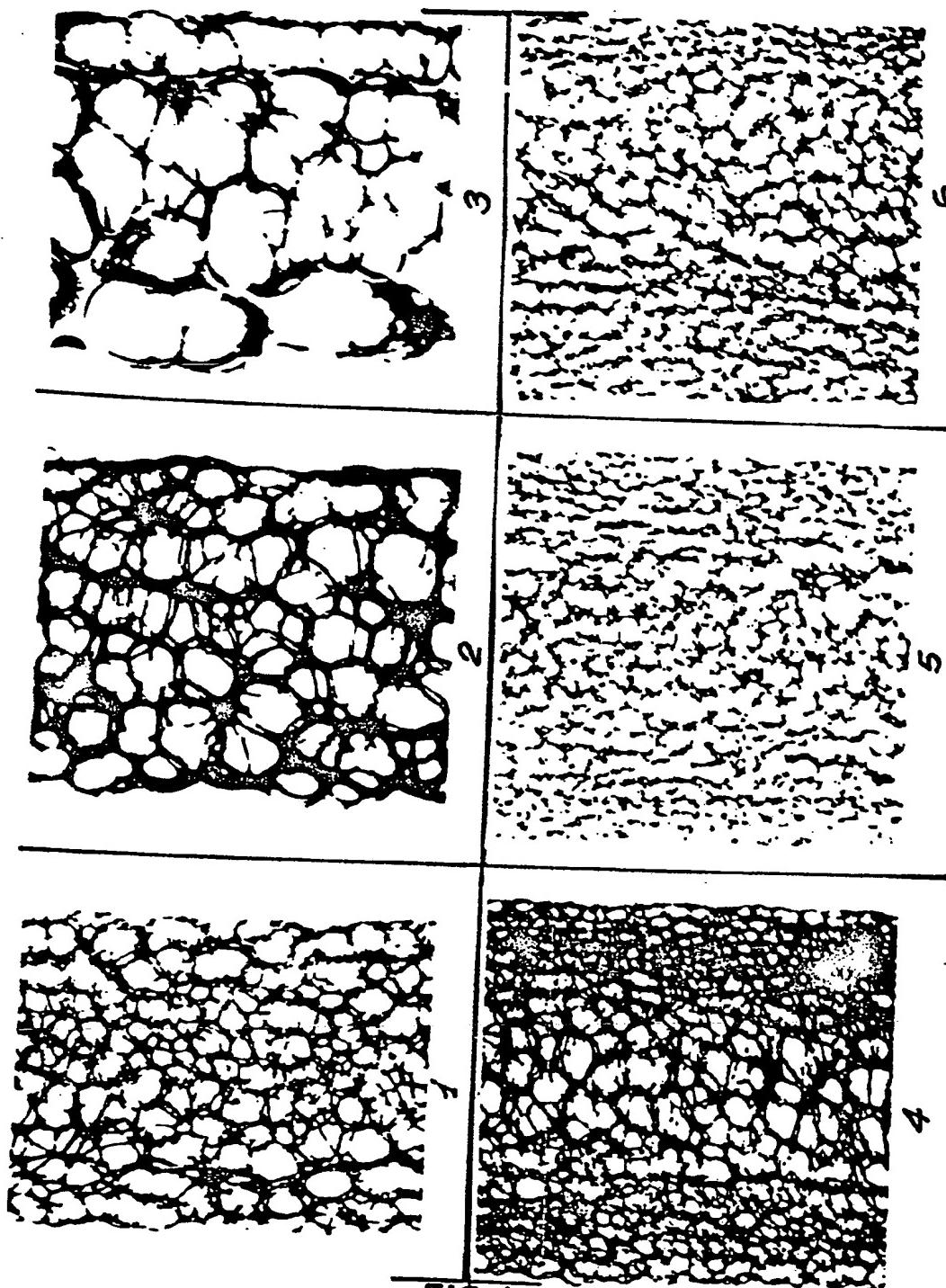


FIG. 1

distrib. . . 17 novembre 1967

P.Pm de la société dite : MONTECATINI EDISON S.p.A.

P.Pm de J. GEVERS & C°

V 157557

DR 67938

Société dite : MONTECATINI EDISON S.p.A.

700067

pl.2.c

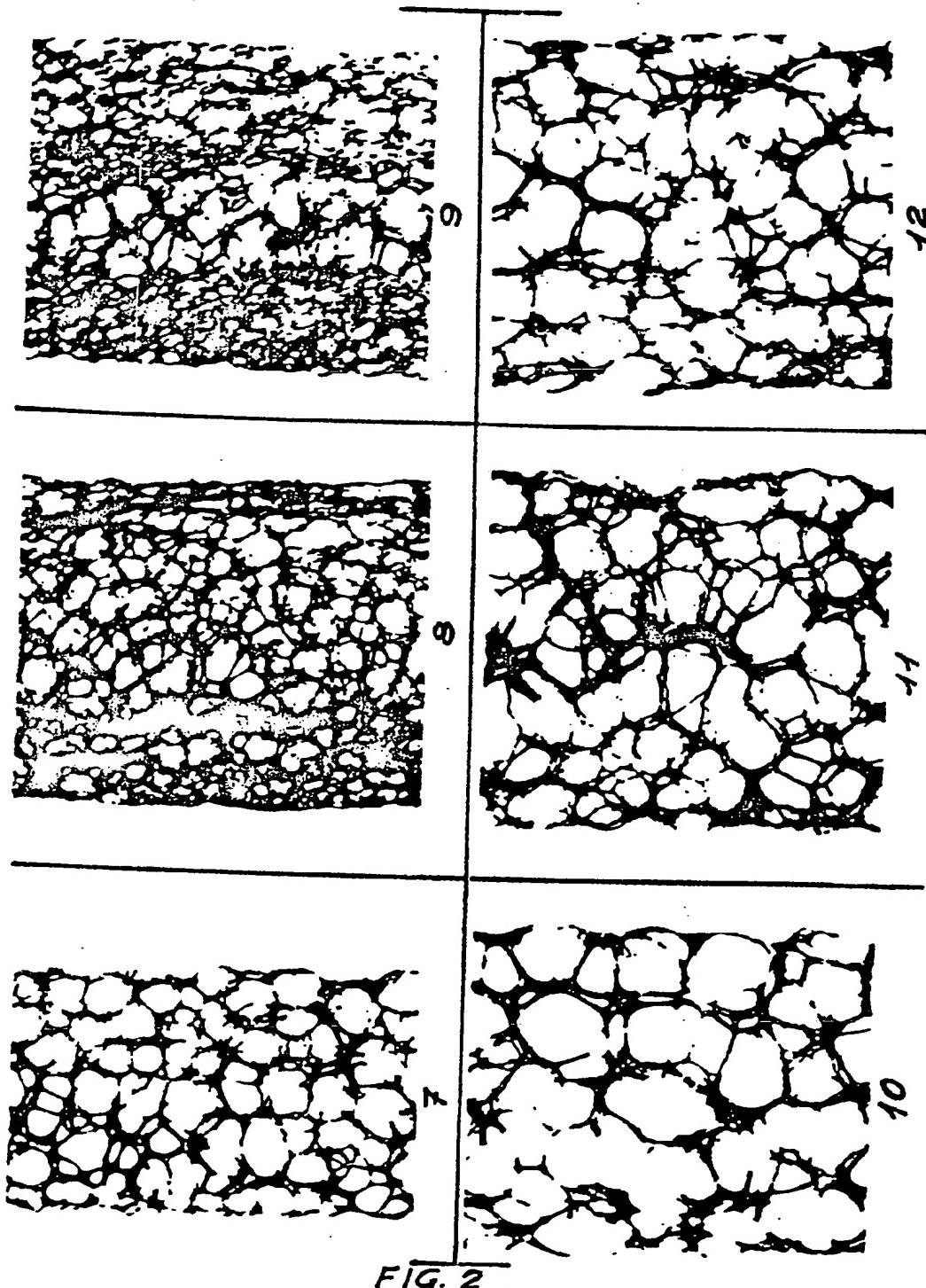
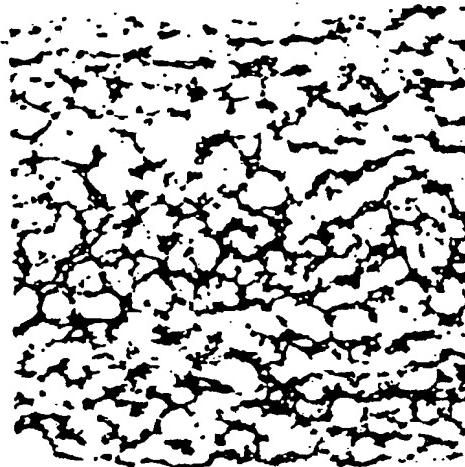


FIG. 2

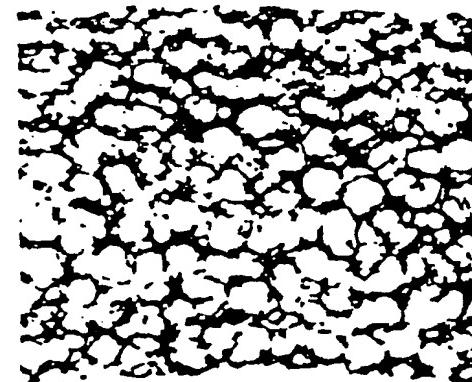
Atto n. 1 - 17 novembre 1967

de la société dite : MONTECATINI EDISON S.p.A.

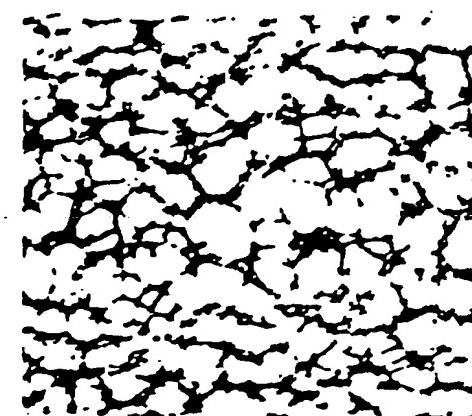
P. Pm de J. GEVERS & C°



15



14



13

FIG. 3

PARIS le 17 novembre 1967

la société dite : MONTECATINI EDISON S.p.A.
de J. GEYERS & C°

J. D.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.